

0-786858

На правах рукописи

САДЫКОВА ЛИАНА ШАМИЛЕВНА

**ПРОДУКТЫ АМИДОЛИЗА ПОЛИУРЕТАНОВ,
ДЕСТРУКТИРОВАННЫЕ ε -КАПРОЛАКТАМОМ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2011

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Спиридонова Регина Романовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Строганов Виктор Федорович

доктор технических наук, профессор
Забористов Валерий Николаевич

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии
наук Институт технической химии
Уральского отделения РАН, г. Пермь

Защита состоится «16» марта 2011 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, Казань, К. Маркса, 68 (корп. А, зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Электронный вариант автореферата размещен на сайте Казанского государственного технологического университета: www.kstu.ru.

Автореферат разослан «4» февраля 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000583317

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время производственные отходы полиуретанов (ПУ) вывозятся на свалки и сжигаются. При этом сжигание сопровождается загрязнением атмосферы вследствие образования высокотоксичных цианистых соединений и оксида углерода. Между тем отходы ПУ при их рациональном использовании могут служить источником расширения сырьевой базы, экономии денежных и трудовых ресурсов. Поэтому разработка способов их переработки приобретает особую актуальность, если к тому же исследования направлены на рециклизацию полимера.

На данный момент хорошо изученными в промышленности способами химического рециклинга отходов ПУ являются гликолиз и гидролиз. Несмотря на кажущуюся дешевизну, гидролиз не показал экономического преимущества из-за низкой скорости превращения продуктов. Внедрение в промышленность аминолиза ПУ, в настоящее время, сдерживается высокой стоимостью и токсичностью аминных агентов деструкции. Поэтому с этой точки зрения было целесообразно изучение химического рециклинга под действием других нуклеофильных агентов, в частности, мягких, к которым относятся циклические амиды, отличающиеся меньшей токсичностью и доступностью.

Цель работы заключается в установлении влияния ϵ -капролактама (ϵ -КЛ) на процесс деструкции ПУ, изучении физико-химических свойств полученных продуктов деструкции ПУ и их применения.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые разработан метод химической деструкции ПУ под действием ϵ -КЛ.

Исследованы закономерности изменения физико-химических свойств продуктов амидолиза в зависимости от условий деструкции ПУ и их строения.

Предложен механизм амидолиза, заключающийся в разрушении уретановой группы под действием циклического амида с образованием гидроксильных групп, которые разрушают сложноэфирные и карбамидные группы. При этом в структуре продуктов амидолиза образуются полиамидные блоки за счет раскрытия лактамного цикла.

Практическая значимость. Впервые показана принципиальная возможность использования продуктов амидолиза ПУ в качестве клеевых композиций, лаковых покрытий и активаторов анионной полимеризации ϵ -КЛ.

Полученные клеевые композиции на основе продуктов амидолиза ПУ в сравнении с аналогичными промышленными композициями, обладают более высокой адгезионной прочностью склеивания субстратов и имеют меньшую себестоимость, за счет использования в их составе доступных и более дешевых компонентов.

Лаковые покрытия характеризуются хорошей стойкостью к действию углеводородных растворителей и, вследствие наличия высоких адгезионных характеристик к стали, могут быть рекомендованы в качестве покрытий для трубопроводов и емкостей для хранения углеводородов.

Использование продуктов амидолиза ПУ в качестве активаторов анионной полимеризации ϵ -КЛ позволяет получать поликапроамид (ПКА) с физико-

механическими свойствами, характерными промышленному полиамиду с улучшенной водостойкостью.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, Россия, 2007), XIV, XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» и «Ломоносов-2008» (Москва, Россия, 2007, 2008), Региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, Россия, 2007), III, IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2007, 2008), Региональной 41-й научной студенческой конференции. Студент. Наука. Будущее. (Чебоксары, Россия, 2007), VII Республиканской школе студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» (Казань, Россия, 2007), XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, Россия, 2009), Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, Россия, 2010).

В работе использованы современные физические и физико-химические методы исследований: инфракрасная спектроскопия, протонный ядерный магнитный резонанс, дифференциально-сканирующая калориметрия, гельпроникающая хроматография, термогравиметрия, термомеханический анализ, и проведены физико-механические испытания полимерных композиций на основе продуктов деструкции ПУ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК для размещения материалов диссертаций, 10 тезисов докладов в материалах научных конференций и получен патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 151 наименований. Общий объем диссертации составляет 127 страниц текста, включает 26 таблиц, 43 рисунка и 27 схем.

Благодарности. В руководстве диссертационной работы принимала участие д.х.н., проф. Бакирова И.Н. Автор также выражает глубокую и искреннюю признательность, д.х.н., проф. Я.Д. Самуилову и д.пед.н., к.тех.н., проф. А.М. Кочневу за помощь в обсуждении результатов исследования.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт П478 от 04.08.2009 г. и П729 от 20.05.2010 г.) на кафедре технологии синтетического каучука Казанского государственного технологического университета.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Химические превращения полиуретанов в результате воздействия ϵ -капролактама

Влияние ϵ -КЛ на процесс химической деструкции ПУ было оценено на промышленных отходах литьевых ПУ и эластичного ППУ. В качестве литьевых были использованы ПУ торговых марок СКУ-ОМ (продукт взаимодействия полиэтиленбутиленгликольадипината (ПЭБА) с ТДИ в присутствии каталитических количеств фенольных оснований Манниха), СКУ-6 (продукт взаимодействия ТДИ с полиэтиленгликольадипинатом (ПЭА), 1,4-бутандиолом (БД) и 1,1,1-триметилпропаном (ТМП)) и СКУ-ПФЛ (продукт взаимодействия форполимера СКУ-ПФЛ-100 с МОКА (4,4'-метилен-бис-*o*-хлоранилин)) и блочного ППУ (продукт взаимодействия ТДИ с лапролом 3603 и водой).

Выбор указанных полимеров обусловлен тем, что они являются промышленными и содержат различные по термо- и химической стойкости связи, такие как аллофанатные, биуретовые, сложноэфирные, уретановые и карбамидные. Расчет функционального состава используемых марок ПУ показал, что на одну уретановую группу в СКУ-ОМ и СКУ-6 приходится примерно одинаковое количество сложноэфирных групп, в то время как в структуре ППУ в пять раз больше карбамидных групп по сравнению с СКУ-ПФЛ (табл.1).

Таблица 1. Функциональный состав различных марок ПУ

Марка ПУ	Исходные реагенты и их соотношения, моль	ММ элементарного звена	Соотношения функциональных групп		
			Уретановые	Сложноэфирные	Карбамидные
СКУ-ОМ	ПЭБА : ТДИ 1,00 : 1,15	2138	1,0	8,0	-
СКУ-6	ПЭА : ТДИ : БД : ТМП 1,00 : 2,00 : 0,32 : 0,24	2654	1,0	7,1	-
СКУ-ПФЛ	СКУ-ПФЛ-100 : МОКА 1,00 : 0,80	1640	1,0	-	0,8
ППУ	Лапрол 3603 : ТДИ : вода 0,09 : 1,00 : 0,77	3966	1,0	-	4,8

Учитывая соотношения функциональных групп и их термическую и химическую стойкость, можно ожидать, что время деструкции будет возрастать в ряду: СКУ-ОМ, СКУ-6, СКУ-ПФЛ и ППУ. Действительно, продолжительность разрушения ПУ увеличивается в данном ряду с 60 до 120 минут.

Изучение влияния температуры на процесс деструкции ПУ показало, что увеличение температуры с 160°C до 180°C приводит к уменьшению времени разрушения ПУ в 1,5 раза. Дальнейшее повышение температуры до 200°C приводило к образованию неоднородного и потемневшего продукта. Поэтому проводить реакцию при данной температуре не целесообразно из-за протекания реакций вторичного структурирования.

Утилизация отходов ПУ предполагает использование небольшого количества деструктирующего агента. Основываясь на этом необходимо было найти оптимальное соотношение ϵ -КЛ с ПУ. Были изучены следующие соотношения ПУ к ϵ -КЛ (%мас.): 80:20, 60:40, 40:60, 20:80. Максимальное соотношение полимера к ϵ -КЛ для разрушения литьевых ПУ составило 60:40 %мас., а для ППУ – 40:60 %мас. Применение большего количества полимера не приводило к образованию гомогенных продуктов деструкции.

Деструктаты литьевых ПУ, представляющие собой твердые, светло-коричневого цвета вещества, хорошо растворялись практически во всех органических растворителях, в которых не растворим исходный ПУ.

На ДСК кривых продуктов деструкции литьевых ПУ наблюдался один эндотермический пик, находящийся ниже температуры плавления ϵ -КЛ (69°C), что позволило сделать предположение о появлении исходных полиэфиров в процессе деструкции ПУ, которые имели температуры плавления в этой же области (рис. 1 кривая 5).

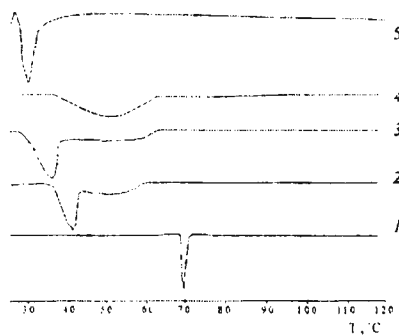


Рис. 1. ДСК-кривые: ϵ -капролактама (1), деструктатов СКУ-ОМ(2), СКУ-6 (3), СКУ-ПФ (4), полученных при соотношении ПУ: ϵ -КЛ 40:60 %мас.. ПЭБА(5)

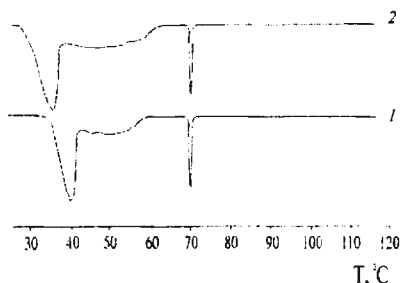


Рис. 2. ДСК-кривые деструктатов СКУ-ОМ (1) и СКУ-6 (2), полученных при соотношении ПУ: ϵ -КЛ 20:80 %мас.

Отсутствие пика плавления, соответствующего ϵ -КЛ для образцов, полученных при соотношении 40:60 и 60:40 %мас., свидетельствовало о полном взаимодействии его с ПУ матрицей. В то же время для соотношения ПУ: ϵ -КЛ 20:80 %мас. пик плавления, характерный ϵ -КЛ наблюдался и указывал на наличие в продуктах деструкции свободного циклического амида (рис. 2).

Кривые ГПХ деструктатов СКУ-ОМ, СКУ-6 и СКУ-ПФ характеризовались унимодальным ММР (рис. 3). Как видно из табл. 2, наибольшие значения среднemasовой (\overline{M}_w), среднечисленной (\overline{M}_n) ММ и коэффициента полидисперсности ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$), наблюдаются для продукта деструкции СКУ-6, что можно объяснить содержанием в структуре данного ПУ трифункционального мономера – ТМП, приводящего к образованию

разветвленного, более плотного и термически стойкого ПУ в сравнении с другими.

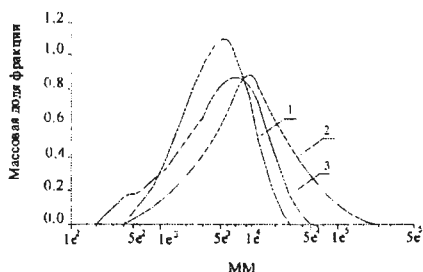


Рис 3. Дифференциальные кривые ММР продуктов деструкции, полученных при соотношении ПУ:ε-КЛ 40:60 %мас.:
1 – SCU-ОМ, 2 – SCU-6,
3 – SCU-ПФЛ

Таблица 2. Параметры ММР продуктов деструкции различных марок ПУ, полученных при соотношении ПУ:ε-КЛ 40:60 %мас.

Деструктат на основе марки ПУ	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
СКУ-ОМ	5500	2900	1,87
СКУ-6	18300	5400	3,35
СКУ-ПФЛ	7300	2200	3,29
ППУ	7600	5200	1,46

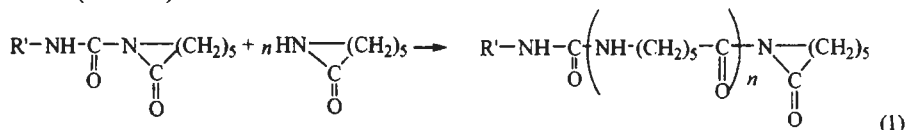
Следует обратить внимание, что на кривых ГПХ деструктатов, полученных при соотношении ПУ:ε-КЛ 40:60 %мас., отсутствуют низкомолекулярные продукты с характерной для ε-КЛ ММ (113). Минимальное значение ММ для продуктов деструкции СКУ-ОМ и СКУ-ПФЛ – 400-500, СКУ-6 – 200. Кроме того, несмотря на то, что деструктирующий агент находился в избытке по отношению к функциональным группам ПУ, максимум пика кривой ММР соответствует высокомолекулярной области порядка 5000-10000.

О полном расхождении ε-КЛ в процессе деструкции ПУ также говорит нерастворимость деструктатов в воде. После экстракции в воде продукт амидолиза, полученный при использовании деструктирующего агента в исходной реакционной смеси в количестве 60 %мас., потерял массу на 3-4 %. Дальнейшее увеличение содержания деструктирующего агента в ПУ приводило к существенному повышению непрореагировавшего ε-КЛ (15-17 %мас.).

Продукт деструкции ППУ существенно отличался по внешнему виду от деструктатов литьевых ПУ. Синтезированный продукт на основе ППУ представлял собой высоковязкую жидкость с содержанием твердых частиц, которая со временем закристаллизовывалась. Анализируя растворимость, было обнаружено, что жидкая фаза легко образовывала растворы с большинством органических растворителей, в то время как твердая фаза растворялась только в сильно полярных растворителях.

На ДСК-кривых продукта деструкции ППУ обнаруживаются два эндотермических пика с температурами плавления 87°C и 162°C. Первая температура плавления может соответствовать продукту взаимодействия ε-КЛ с фрагментами ПУ. В данном случае характер процесса плавления достаточно сложный и диффузионный, и говорит об образовании кристаллитов различной формы и размеров.

Эндотермический пик, находящийся в высокой температурной области, может характеризовать кристаллические образования полиамидного характера. Это вероятно связано с тем, что в процессе разрушения ППУ ϵ -КЛ взаимодействует не только с ПУ, но и сам с собой, образуя полиамидные блоки (схема 1).



В случае же литьевых ПУ на ДСК-кривых не наблюдались эндотермические пики в высокотемпературной области. Однако это еще не доказывает отсутствие полиамидных блоков, так как их размеры вероятно недостаточно велики, чтобы образовать отдельную кристаллическую фазу.

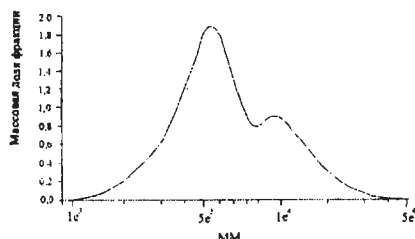


Рис. 4. Дифференциальная кривая ММР продукта разрушения ППУ, полученного при соотношении ПУ: ϵ -КЛ 40:60 %мас.

ГПХ-кривая продукта разрушения ППУ, полученная при соотношении ПУ: ϵ -КЛ 40:60 %мас. имела бимодальное ММР. Высокая молекулярная фракция характеризовалась $\overline{M}_w = 11300$, низкомолекулярная — 5350. Доля последней фракции в исследуемом продукте преобладала над первой.

Экстрагирование деструктатов ППУ в воде показало, что с увеличением количества деструктирующего агента, выход продуктов разрушения снижался (табл. 3). Наблюдаемое связано с

неполным вступлением циклического амида в химические реакции в условиях проведения процесса.

Таблица 3. Влияние соотношения компонентов деструктирующей смеси на некоторые свойства деструктата

Исходное соотношение деструктирующей смеси ППУ: ϵ -КЛ, %мас.	Выход деструктатов после экстракции в воде, %мас.	Выход гель-фракции деструктатов*, %мас.	\overline{M}_w золь-фракции деструктатов
10:90	78	8,5	4600
20:80	86	11,4	4850
30:70	92	18,3	5150
40:60	98	29,6	5350

* — после экстракции в воде и тетрагидрофуране.

Частичная растворимость деструктата ППУ в тетрагидрофуране позволила определить содержание в продукте золь- и гель-фракций. Анализу

были подвержены образцы, предварительно очищенные в воде. Как видно из табл. 3, увеличение содержания ПУ в исходной деструктирующей смеси приводит к росту содержания гель-фракции, при этом увеличивается \bar{M}_w золь фракции. Это, вероятно, связано с тем, что ϵ -КЛ выступает не только в качестве агента деструкции, но и растворителя, позволяющего проводить более глубокое разрушение ПУ.

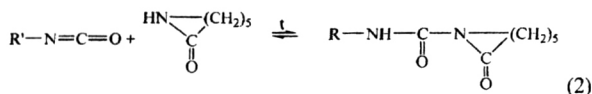
Сравнение ^1H -ЯМР спектров золь-фракции продуктов деструкции ППУ с ^1H -ЯМР спектром ϵ -КЛ показало:

- отсутствие химических сдвигов на спектрах деструктатов в области 7-8 м.д., характерных для протонов ароматического кольца изоцианатного фрагмента. Это может быть связано с малым количеством таких протонов по отношению к протонам изучаемой системы, либо с их отсутствием;
- не обнаруживается химический сдвиг в области 7,6 м.д., принадлежащий протону NH-группы лактама. Это подтверждает, что золь-фракция деструктата ППУ не содержит свободного ϵ -КЛ;
- фиксируются химические сдвиги в области 1,4 – 1,0 м.д., 4,0 – 3,5 м.д., отвечающие протонам групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ и $=\text{CH}-$ Лапрола 3603;
- происходит смещение химических сдвигов протонов ϵ -КЛ в область слабых полей. Это обусловлено изменением окружения протонов гетероцикла за счет присоединения ϵ -КЛ по NH-группе. Наличие химических сдвигов протонов полиамидных блоков (возможность раскрытия лактамного цикла) на ^1H -ЯМР спектрах золь-фракции деструктатов, которые должны проявляться в области сильных полей, не наблюдается. Учитывая плохую растворимость полиамидов, можно ожидать их наличие только в гель-фракции.

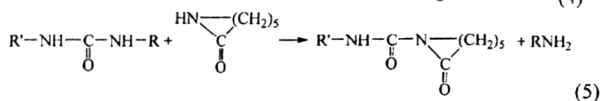
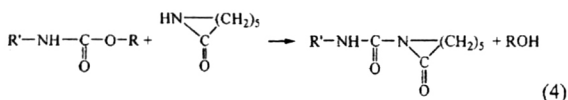
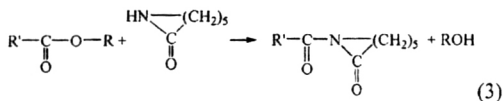
На ИК-спектре гель-фракции деструктата ППУ наряду с характеристическими полосами поглощения исходного ПУ обнаруживались новые, отвечающие полосам поглощения амида: амид А – 3300 см^{-1} , амид В – 3070 см^{-1} , амид I – 1640 см^{-1} , амид II – 1540 см^{-1} , амид III – 1258 см^{-1} , амид V – 685 см^{-1} . Наличие таких полос поглощения подтверждает присутствие в структуре продукта деструкции полиамидных блоков, а это возможно только в случае взаимодействия ϵ -КЛ в условиях проведения деструкции за счет раскрытия гетероцикла. Такие же полосы поглощения наблюдаются и на ИК-спектрах продуктов деструкции литевых ПУ.

Деструкция ПУ представляет собой сложный многостадийный химический процесс превращения исходного высокомолекулярного вещества в олигомерные соединения. Разложение полимерной матрицы может протекать с разрывом сложноэфирных, карбамидных, уретановых, биуретовых и аллофанатных связей под действием, как температуры, так и деструктирующего агента.

Биуретовые и аллофанатные связи, являясь наименее термостойкими, разрушаются в первую очередь. Образующаяся в результате изоцианатная группа в условиях проведения деструкции мгновенно вступает в реакцию с ϵ -КЛ, образуя N-ациллактамную структуру (схема 2):



Атака ϵ -КЛ на сложноэфирные, карбамидные, уретановые группы может приводить к образованию соединений, содержащих гидроксильные и аминные группы (схемы 3-5):



Сравнение ИК-спектров продуктов деструкции с исходными ПУ показало, что происходит увеличение количества гидроксильных и аминных групп в деструктатах (3280 см^{-1} , 3200 см^{-1} , характеризующие валентные колебания NH-группы в аминах и OH-групп в межмолекулярных водородных связях).

Количественное содержание аминных и гидроксильных групп было определено методом аналитического титрования. По мере углубления процесса концентрация аминных групп выходила на плато и для продукта деструкции SKU-ОМ составила 1,0 %мас., для продукта деструкции SKU-6 – 1,5 %мас. и для продукта деструкции SKU-ПФЛ – 4,8 %мас. (рис. 5). Высокое содержание карбамидных групп в ППУ привело к образованию еще большего значения аминных групп в продукте деструкции (рис. 6).

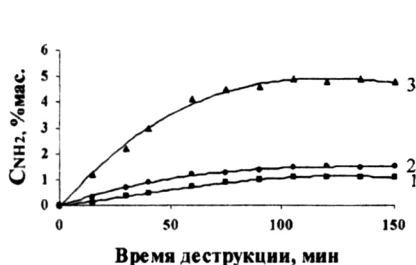


Рис. 5. Зависимость изменения концентрации аминных групп (C_{NH_2}) в продуктах амидолиза при температуре 180°C от времени деструкции. Соотношение ПУ: ϵ -КЛ 60:40 %мас.: 1 – SKU-ОМ; 2 – SKU-6; 3 – SKU-ПФЛ

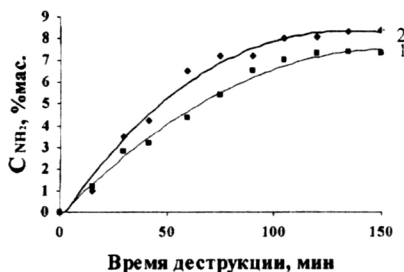


Рис. 6. Зависимость изменения концентрации аминных групп (C_{NH_2}) в продуктах амидолиза при температуре 180°C , полученных при соотношениях ППУ: ϵ -КЛ: 1 – 40:60 %мас.; 2 – 20:80 %мас. от времени деструкции

При аналитическом титровании пробы реакционной массы в самом начале деструкции, когда еще в ней нет концевых гидроксильных и аминных групп,

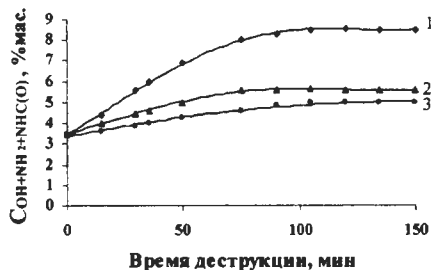


Рис. 7. Зависимость изменения суммарной концентрации гидроксильных, аминных и амидных групп ($\text{COH} + \text{NH}_2 + \text{NHCO}$) в продуктах амидолиза от времени деструкции при 180 °C. Соотношение ПУ:ε-КЛ 60:40 %мас.: 1 – СКУ-ОМ; 2 – СКУ-6; 3 – СКУ-ПФЛ

происходит расходование уксусного ангидрида, который взаимодействует с амидной группой ε-КЛ. Учитывая то, что концентрация ε-КЛ в ходе реакции уменьшается, а также данные по количеству аминных групп в реакционной среде, приведенные на рис. 5, можно сделать вывод, что наибольшее содержание гидроксильных групп наблюдается в продукте деструкции СКУ-ОМ (рис. 7). Деструктат СКУ-6, хоть и имел примерно такое же количество уретановых и сложноэфирных групп в составе, характеризовался значительно меньшим гидроксильным числом. Объяснением этому является то, что

СКУ-6 по сравнению с СКУ-ОМ обладает более плотной сетчатой структурой.

Таким образом, при изучении химической деструкции ПУ показано, что ε-КЛ эффективно разрушает полимерную структуру, образуя продукты, содержащие концевые аминные и гидроксильные группы. При этом ε-КЛ способен взаимодействовать как с раскрытием, так и без раскрытия цикла.

2 Химические превращения в процессах взаимодействия ε-капролактама с модельными соединениями, имеющими аналогичные полиуретанам функциональные группы

С целью изучения влияния ε-КЛ на ПУ были проведены модельные реакции с соединениями, имеющими аналогичные функциональные группы.

Для этого в ходе работы были синтезированы соединения, которые содержали уретановые и карбамидные группы, а именно бутилфенилкарбамат (БФК) и N,N-диэтил-N'-фенилкарбамид (ДФК). В качестве соединения, содержащего сложноэфирную группу, был использован дибутилфталат (ДФБ). С вышеперечисленными соединениями была проведена реакция с ε-КЛ при эквимольном соотношении реагентов, температуре 150 и 180 °C, в течение 2,5 часов в среде инертного газа. Образовавшиеся продукты были экстрагированы этиловым спиртом, в котором растворим ε-КЛ.

Сравнение ИК-спектров продуктов реакции на основе ДБФ и ДФК с исходными соединениями показало, что они идентичны по своей структуре, то есть в условиях проведения синтеза при воздействии ε-КЛ на ДБФ и ДФК реакция не протекает. К данному выводу привели и результаты жидкостной

хроматографии. Хроматограммы реакционных смесей содержали один пик со временами удерживания, соответствующими исходным соединениям ДБФ и ДФК.

Использование катализатора дибутилового диалурата (ДБОДЛ) в модельных реакциях ДБФ и ДФК с ϵ -КЛ также не привело к получению новых продуктов.

Изучение ^1H -ЯМР спектра неочищенной реакционной массы после воздействия на БФК ϵ -КЛ показало наличие новых сигналов в области 7,5-6,9 м.д., которые свидетельствуют об изменении окружения бензольного кольца. Кроме того, сигнал протонов группы $\text{CH}_2\text{-N}$ ϵ -КЛ из области 2,8-2,7 м.д. сместился в область 3,2-3,3 м.д., а это возможно только в случае присоединения молекулы лактама по NH -группе. Обсчет интегральной интенсивности показал, что доля нового продукта составила 10 % от общего количества образца.

Применение ДБОДЛ привело к увеличению скорости реакции взаимодействия БФК с ϵ -КЛ, что наблюдается на кинетических кривых (рис. 8, 9). Обработка кинетических данных показала, что кривые наиболее хорошо спрямляются в координатах второго порядка (рис. 8-9, б). С увеличением температуры и применением катализатора возрастает скорость расходования мономеров (рис. 8-9, а).

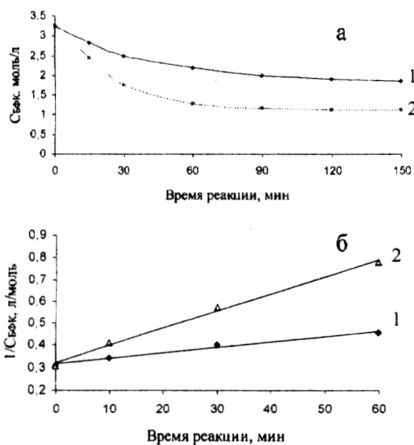


Рис. 8. Кинетические кривые модельных реакций БФК с ϵ -КЛ (а) и их анаморфозы (б) при температуре 1 – 150 °С, 2 – 180 °С

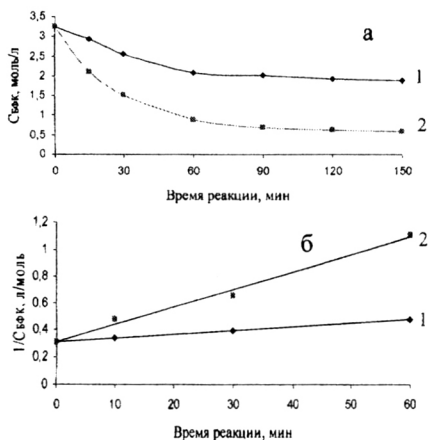


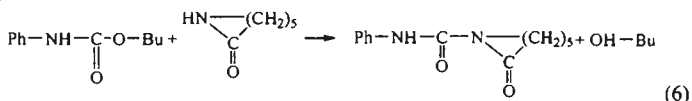
Рис. 9. Кинетические кривые модельных реакций БФК с ϵ -КЛ в присутствии ДБОДЛ (0,01 моль/л) (а) и их анаморфозы (б) при температуре: 1 – 150 °С, 2 – 180 °С

Энергии активации процесса, определенные по углу наклона прямой в координатах $\lg k - 1/T$, приведены в табл. 4.

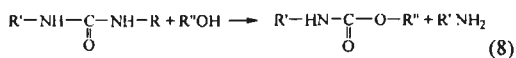
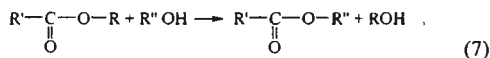
Таблица 4. Константы скорости и энергии активации реакций БФК с ϵ -КЛ при эквимольном соотношении реагентов

Наличие катализатора	$k_p \cdot 10^5$, л/моль·с		E_a , ккал/моль
	150°C	180°C	
без катализатора	4,09	13,15	22,08
ДБОДЛ 0,01 моль/л	4,76	22,31	18,73

Таким образом, под действием ϵ -КЛ на БФК происходит разрушение уретановой группы, с последующим замещением бутанола на молекулу ϵ -КЛ (схема 6):



На основании проведенных химических превращений в процессах взаимодействия ϵ -КЛ с соединениями, имеющими аналогичные для ПУ функциональные группы, можно предположить, что на первой стадии происходит разрушение уретановых групп под действием ϵ -КЛ в соответствии со схемой 6. Получающееся в результате данной реакции гидроксилсодержащее соединение вступает во вторичные реакции, разрушая сложноэфирные и карбамидные группы (схемы 7, 8):



3 Свойства клеевых композиций и лаковых покрытий на основе деструктатов литевых полиуретанов

Наличие NH- и OH-групп в структуре деструктатов, а также хорошая растворимость в низкокипящих растворителях позволили приготовить на их основе клеевые и лаковые композиции.

Приготовление данных композиций осуществлялось путем растворения продукта рециклинга в этилацетате (50 %мас.) с последующим введением изоцианатсодержащего компонента – 2,4-ТДИ. Образцы склеивали и выдерживали под грузом 24 часа до формирования клеевого шва, после чего определяли прочность клеевых соединений при равномерном отрыве и сдвиге.

Существенное влияние на свойства клеевых композиций и лаковых покрытий оказывает количество деструктирующего агента в ПУ. Большое содержание ϵ -КЛ (80 %мас.) в деструктате не позволило получить клеевые и лаковые композиции с удовлетворительными характеристиками, так как невступивший во взаимодействие циклический амид выкристаллизовывался и мешал образованию прочного клеевого шва, а лаковое покрытие было хрупким и содержало белые вкрапления. В случае использования деструктатов, полученных при соотношениях ПУ: ϵ -КЛ 60:40 и 40:60 %мас., прочность пленки при ударе,

прочность при изгибе, твердость, адгезионная прочность оставались максимально высокими.

Исследование влияния природы ПУ на свойства клеев и лаковых композиций показало, что клеевые композиции на основе деструктатов SKU-OM и SKU-6, как к деревянным, так и к стальным поверхностям имеют достаточно высокую работу адгезии (табл. 5). Клеевой шов, сформированный на основе деструктата SKU-ПФЛ на стальном субстрате, обладал низкими значениями разрушающего напряжения, что, вероятно, связано с высокой плотностью сетки ПУ, которая препятствует релаксации напряжений при разрушении. Деревянные подложки, вследствие пористой структуры, при нанесении этого же клея хорошо пропитывались им и демонстрировали высокие прочностные свойства.

Таблица 5. Свойства синтезированных клеевых и лаковых композиций на основе продуктов деструкции и их аналогов, полученных на основе продуктов алкоголиза

Свойства	Композиция на основе			УК _{СКУ-ОМ}	УР-СКУ-ПФЛ
	СКУ-ОМ	СКУ-6	СКУ-ПФЛ		
Клей					
Предел прочности при сдвиге, МПа (сталь-сталь)	14	13	5	5	7
Предел прочности при сдвиге, МПа (дерево-дерево)	17	17	19	-	-
Предел прочности при отрыве, МПа (сталь-сталь)	25	16	5	8	14
Лаковое покрытие					
Прочность при изгибе, мм	1	1	1	1	1
Твердость лакового покрытия при 20°C, у.е.	0,42	0,44	0,52	0,54	0,51
Адгезия параллельного надреза, балл	1	1	1	1	1
Адгезия решетчатого надреза, балл	1	1	1	1	1
Прочность покрытий при ударе, Н·м	2	4	5	5	5

Учитывая то, что одним из недостатков полимеров амидной природы является низкая влагостойкость, представлялось необходимым изучить данную

характеристику для лаков, полученных на основе продуктов амидолиза ПУ. Исследование кинетики набухания пленок в воде показало, что водостойкость лаковых покрытий на основе деструктатов СКУ-ОМ и СКУ-6 находится на уровне аналоговых покрытий, полученных на основе продуктов алкоголиза, в то время как для СКУ-ПФЛ данный показатель в два раза ниже. Равновесная степень набухания в трансформаторном масле и бензине для всех изучаемых лаковых композиций не превышала 5 %, что значительно меньше по сравнению с серийными ПУ покрытиями, для которых данный показатель составляет примерно 11-20 %.

Таким образом, продукты деструкции литьевых ПУ могут быть использованы в качестве клеевых и лаковых покрытий, обладающих хорошей стойкостью к действию углеводородных растворителей, имеющих высокие адгезионные характеристики к стали, и поэтому могут быть рекомендованы в качестве покрытий для трубопроводов и емкостей для хранения углеводородов.

4 Свойства прутковых клеев на основе деструктатов пенополиуретана

Из-за нерастворимости продукта деструкции ППУ в таких растворителях как этилацетат, ацетон, толуол получить клей растворным способом не представлялось возможным. Однако наличие большого количества полярных групп в его структуре и низкой температуры плавления позволило сделать предположение о возможности его использования в качестве клея-расплава (пруктовый клей).

Термостойкость продуктов амидолиза ППУ возрастала с увеличением содержания ПУ в исходной смеси на 64°C (рис. 10). Температура начала потери массы образца, полученного в соотношении 40:60 %мас. (ПУ:ε-КЛ) составила 186°C и отождествила высшую границу рабочей температуры клея-расплава.

Для изучения адгезионных свойств продуктов амидолиза ППУ в качестве субстратов были выбраны деревянные и металлические поверхности. Образцы, после формирования клеевого шва выдерживались 24 часа, после чего были проведены физико-механические испытания на сдвиг или отслаивание.

Деструктаты характеризовались низкой адгезией к стальной подложке по сравнению с деревянной. Это можно объяснить частичной пропиткой дерева продуктом деструкции (табл. 6). С увеличением ППУ в исходной смеси наблюдалось падение работы адгезии между контактирующими стальными поверхностями. Такие изменения свойств можно объяснить наличием низкомолекулярного циклического амида в продукте деструкции, который содержит амидную группу с подвижным атомом водорода и образует связь с

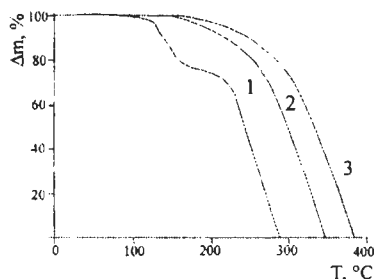


Рис. 10. ТГ-кривые продуктов деструкции ППУ, полученных при соотношении ПУ:ε-КЛ (%мас.):
1 – 20:80, 2 – 30:70, 3 – 40:60

контактирующей поверхностью. Чем больше свободного ε -КЛ, тем выше число таких связей и прочнее адгезионное соединение.

В случае использования деревянной поверхности наблюдалась обратная зависимость работы адгезии от количества ППУ в исходной смеси мономера (табл. 6). С ростом содержания ППУ происходило повышение разрушающего напряжения при сдвиге. Выделившаяся фракция циклического амида образовывала прослойку между субстратом и деструктатом. В условиях эксплуатации ε -КЛ выкристаллизовывался, снижая адгезионную прочность. Следовательно, чем больше площадь такой поверхности, тем менее прочное адгезионное соединение.

Таблица 6. Влияние соотношения компонентов в исходной смеси на напряжение разрушения покрытия при сдвиге и отслаивании

Соотношение ППУ: ε -КЛ, %мас.	Напряжение разрушения при отслаивании (сталь-3), МПа	Напряжение разрушения при сдвиге (дерево), МПа
10:90	2,0	14,5
20:80	1,9	18,2
30:70	1,8	20,5
40:60	0,9	23,3

Высокие прочностные характеристики продуктов деструкции в отношении деревянного субстрата позволили предположить их использование в производстве упаковки, переплетном деле и деревообрабатывающей промышленности.

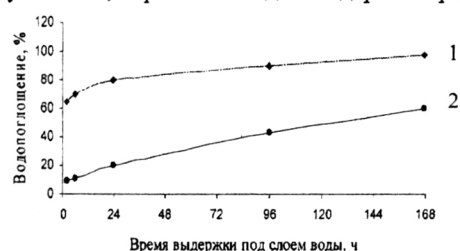


Рис. 11. Зависимость водопоглощения образцов ДСП от времени выдержки под слоем воды: 1 – необработанный (контрольный образец), 2 – образец, гидрофобизированный составом деструктата на основе ППУ

Использование клея-расплава в деревообрабатывающей промышленности предполагает наличие не только высоких адгезионных свойств, но и гидрофобизирующих. Для оценки влияния защитных свойств продукта деструкции были выбраны бруски ДСП и изучено водопоглощение в зависимости от наличия на их поверхности деструктата, так и без него (рис. 11).

Водопоглощение образца ДСП покрытого деструктатом через 7 суток уменьшалось примерно в 2 раза, что свидетельствует о способности покрытия защищать древесные материалы от действия воды. Следует заметить, что при кратковременном воздействии воды (до 6 часов) эффективность гидрофобизирующих свойств продукта деструкции была в 8 раз больше по сравнению с контрольным (необработанным) образцом.

Таким образом, продукт деструкции ППУ может быть использован в качестве клея-расплава в деревообрабатывающей промышленности. Наилучшие свойства показала композиция, полученная при соотношении ППУ:ε-КЛ 40:60 %мас., которая может быть рекомендована к применению, в частности клея-расплава для ламината с повышенными гидрофобизирующими свойствами.

5 Продукты амидолиза полиуретанов в качестве активаторов анионной полимеризации ε-капролактама

В результате амидолиза ПУ образуются соединения, содержащие N-ациллактамную структуру, которая способна активировать анионную полимеризацию ε-КЛ и приводить к получению ПКА. Поэтому представляло интерес оценить возможность использования продуктов деструкции ПУ в качестве активаторов полимеризации ε-КЛ и изучить их влияние на свойства полиамида.

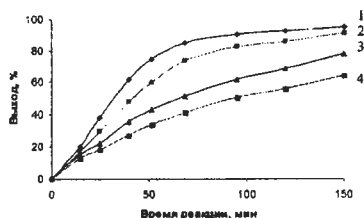


Рис. 12. Зависимость выхода поликапроамида от времени полимеризации при использовании в качестве активатора: 1 – ТДИ (3 %мас.); 2 – деструктата на основе СКУ-ПФЛ в количестве 1,5 %мас.; 3 – 7 %мас.; 4 – 10 %мас.

деструкции ПУ в количестве 1,5 %мас. позволил получить полимер с физико-механическими свойствами, характерными для промышленного полиамида (табл.7).

Дальнейшее увеличение содержания активатора до 10 %мас. привело к падению прочностных свойств, но при этом у ПКА появились адгезионные характеристики. Наибольшее значение адгезионной прочности равное 4,6 МПа наблюдалось у ПКА, полученного при использовании 10 %мас. деструктата на основе СКУ-6. При таком содержании активатора оптимально сочеталось количество, определяющее адгезионные свойства NH-групп с концентрацией водородных связей в матрице полимера.

Было показано, что увеличение концентрации активаторов в реакционной смеси с 1,5 до 10 %мас. сильно влияет на свойства получаемого полимера. Снижается скорость полимеризации ε-КЛ, уменьшается выход полимера (с 91 % до 64 %) (рис.12), уменьшается температура размягчения ПКА (с 218°С до 154°С). Это объясняется тем, что увеличение концентрации активатора приводит к росту количества активных центров в реакционной системе, а, следовательно, к уменьшению молекулярной массы полимера. Кроме того, введение деструктата в количестве 10 %мас. приводит к снижению термостойкости образцов. Продукт

Таблица 7. Физико-механические свойства полученных полиамидов

Деструктат на основе ПУ	Содержание активатора, %мас.	σ_p^* , МПа	ϵ_p^{**} , %	σ_T^{***} , МПа
-	3	27	180	12
СКУ-6	1,5	21	140	27
	3	16	325	18
	7	2	11	8
СКУ-ПФЛ	1,5	25	120	23
	3	18	450	19
	7	9	80	14
ППУ	3	21	23	36
	7	17	300	32

* σ_p – разрушающее напряжение, ** ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, *** σ_T – предел текучести

Продукты амидолиза ПУ помимо амидных содержат в своей структуре карбамидные и сложноэфирные группы, которые более стойки к воздействию воды. Поэтому использование данных соединений снижает показатель водопоглощения с 5 до 2,5 % по сравнению с промышленным полиамидом.

Таким образом, продукты амидолиза ПУ могут быть использованы в качестве активаторов анионной полимеризации ϵ -КЛ.

Выводы

1. Проведена химическая деструкция ПУ под действием ϵ -капролактама. Доказано, что ϵ -капролактam эффективно разрушает полимерную структуру, образуя продукты, содержащие аминные и гидроксильные группы. При этом ϵ -капролактam взаимодействует как с раскрытием цикла, так и без раскрытия.

2. Выявлены закономерности влияния температуры деструкции, соотношения исходных компонентов в реакционной смеси и вида полиуретана на свойства полученных деструктатов. Изучение влияния температуры на процесс деструкции показало, что оптимальной температурой деструкции является 180°C. Определено минимальное содержание ϵ -капролактама, необходимое для полного разрушения полиуретана, которое составляет для литьевых полиуретанов 40 %мас., а для пенополиуретана 60 %мас.

3. Предложен механизм химической деструкции полиуретанов под действием ϵ -капролактама. В результате проведения модельных реакций показано, что на первой стадии происходит разрушение уретановых групп под действием ϵ -капролактама с образованием гидроксилсодержащих соединений, которые затем разрушают сложноэфирные и карбамидные группы. Кроме того, в

структуре продуктов амидолиза образуются полиамидные блоки за счет раскрытия лактамного цикла.

4. Установлено, что клеевые и лаковые композиции на основе продуктов деструкции литьевых полиуретанов обладают хорошей стойкостью к действию углеводородных растворителей и имеют высокие адгезионные характеристики к стали, и могут быть рекомендованы в качестве покрытий для трубопроводов и емкостей хранения углеводородов.

5. Показано, что продукты деструкции пенополиуретанов могут быть использованы в качестве клея-расплава в деревообрабатывающей промышленности с высокими гидрофобизирующими свойствами.

6. Предложено использование продуктов амидолиза полиуретанов в качестве активаторов анионной полимеризации ϵ -капролактама. Показано, что деструкаты являются эффективными активаторами, в присутствии которых образуются полиамиды с физико-механическими свойствами, сравнимыми с промышленным полиамидом с повышенной водостойкостью.

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Садыкова, Л.Ш. Амидолиз отходов полиуретанов / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 10. – С. 1755 - 1758.
2. Садыкова, Л.Ш. Клеевая композиция на основе продуктов амидолиза полиуретанов / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Пластические массы. – 2009. – № 5. – С. 33-35.
3. Садыкова, Л.Ш. Использование продуктов амидолиза литьевого полиуретана / Л.Ш. Садыкова, А.И. Родионова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 2. – С. 279-282.
4. Пат 2391374 Россия, МПК⁶ C08J11/08. Полиуретановая клеевая композиция / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев. – № 2391374; заявл. 13.11.2008; опубл. 10.06.2010.

Научные статьи в сборниках и материалах конференций:

1. Садыкова, Л.Ш. Аминолиз как вторичная переработка отходов полиуретановой промышленности / Л.Ш. Садыкова, О.А. Васильева, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев, И.Н. Бакирова // Тезисы докладов IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку». – Москва, 2007. –Т.2. – С. 246.
2. Садыкова, Л.Ш. Утилизация полиуретановых отходов методом аминализа / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Тезисы докладов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007». – Москва, 2007. – С. 158.

3. Садыкова, Л.Ш. Новый продукт деструкции пенополиуретана под действием ϵ -капролактама / Л.Ш. Садыкова, А.Г. Ситнов, А.Р. Хусаинова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова // Тезисы докладов Региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды». – Чебоксары, 2007. – С. 59.
4. Садыкова, Л.Ш. Высокотемпературный аминолиз полиуретановых отходов в присутствии ϵ -капролактама / Л.Ш. Садыкова, А.Г. Ситнов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев, И.Н. Бакирова // Тезисы докладов III Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург, 2007. – С. 102.
5. Садыкова, Л.Ш. ϵ -капролактамы как агент деструкции полиуретановых отходов / Л.Ш. Садыкова, А.Г. Ситнов, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Сборник трудов Региональной 41-й научной студенческой конференции «Студент. Наука. Будущее». – Чебоксары, 2007. – С. 269.
6. Садыкова, Л.Ш. Синтез полиамидполимочевин / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Тезисы докладов VII Республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке». – Казань, 2007. – С. 47.
7. Садыкова, Л.Ш. Химический рециклинг полиуретановых отходов / Л.Ш. Садыкова, А.Г. Ситнов, Р.В. Филиппов, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Тезисы докладов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008». – Москва, 2008. – С. 232.
8. Садыкова, Л.Ш. Химический рециклинг полиуретановых отходов SKU-ОМ / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Тезисы докладов IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург, 2008. – С. 87.
9. Садыкова, Л.Ш. Лаки и клеи на основе продуктов амидолиза / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – Казань, 2009. – С. 331.
10. Садыкова, Л.Ш. Продукты амидолиза полиуретанов – активаторы полимеризации ϵ -капролактама / Л.Ш. Садыкова, Р.Р. Спиридонова, И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев // Сборник материалов Всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». – Казань, 2010. – С. 92.

Соискатель



Л.Ш. Садыкова

Заказ № 387

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

102